

JP9169956

Publication Title:

ULTRAVIOLET CURING TYPE COMPOSITION

Abstract:

Abstract of JP 9169956

(A) Translate this text PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition, capable of carrying out efficient curing bonding and realizing a remarkable increase in productivity of digital video disks adopting a laminating method by using a photopolymerization initiator having absorption to a wavelength region of a specific value or above as a photopolymerization initiator. SOLUTION: This ultraviolet curing type composition is obtained by using an ultraviolet curing type composition as an adhesive employed when laminating two disks having an information recording layer in at least one thereof and a photopolymerization initiator having absorption wavelength in a region at $\geq 370\text{nm}$ (e.g. benzophenone) as a photopolymerization initiator. Furthermore, 0.1-10 pts. photopolymerization initiator having a point for providing ≤ 500 (1/mol cm) molar absorptivity and a point for providing ≥ 50 (1/mol cm) molar absorptivity in the wavelength region of 370-450nm is preferably used and the adhesive preferably contains ≥ 2 kinds of polyfunctional (meth)acrylates having ≥ 2 (meth)acryloyl groups as an essential component.

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-169956

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 4/02	J B G		C 0 9 J 4/02	J B G
G 1 1 B 7/24	5 4 1	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 4 1 K
// C 0 8 F 2/48	M D H		C 0 8 F 2/48	M D H

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-276160	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成8年(1996)10月18日	(72) 発明者	村上 和夫 埼玉県川越市伊勢原町5-5-5-8-407
(31) 優先権主張番号	特願平7-271035	(72) 発明者	磯中 健 埼玉県上尾市菅谷1-102-2-207
(32) 優先日	平7(1995)10月19日	(72) 発明者	藤井 耕一 埼玉県朝霞市西弁財2-1-22 サンプル ームB205
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	橋本 恵一 埼玉県上尾市西宮下3-262
		(74) 代理人	弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型組成物

(57) 【要約】

【課題】 少なくとも1枚のディスクに情報記録層を有する2枚のディスクを貼り合わせる際に使用する接着剤として紫外線硬化型組成物を使用する際、情報記録層等を透過し減衰した紫外線でも、短時間で硬化でき、硬化性に優れた紫外線硬化型組成物を提供する。

【解決手段】 光重合開始剤として370nm以上の領域に吸収波長を有するもの、好ましくは、更に波長領域370nmから450nmにおいて、モル吸光係数が50(1/mol cm)以上となる点をも有するものを使用することを特徴とする紫外線硬化型組成物。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも1枚のディスクに情報記録層を有する2枚のディスクを貼り合わせる際に使用する接着剤が紫外線硬化型組成物であり、光重合開始剤として370nm以上の領域に吸収波長を有するものを使用する事を特徴とする紫外線硬化型組成物。

【請求項2】前記光重合開始剤の波長領域370nmから450nmにおいて、モル吸光係数が50 (1/mol cm) 以上となる点を有することを特徴とする請求項1記載の紫外線硬化型組成物。

【請求項3】前記光重合開始剤の波長領域370nmから450nmにおいて、モル吸光係数が500 (1/mol cm) 以上となる点を有することを特徴とする請求項1記載の紫外線硬化型組成物。

【請求項4】請求項1、2または3記載の光重合開始剤を0.1～1.0部使用したことを特徴とする紫外線硬化型組成物。

【請求項5】接着剤が、2以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレート2種以上を必須成分として含む紫外線硬化型組成物である請求項1、2、3または4記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくとも1枚のディスクに情報記録層を有する2枚のディスクを貼り合わせる際に使用する接着剤に関し、更に詳しくは接着剤として使用する紫外線硬化型組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、高密度情報記録媒体としてデジタルビデオディスク(DVD)が脚光を浴び、高密度化の方法として情報記録層を有する2枚のディスクを貼り合わせる方式が提唱されている。2枚のディスクを貼り合わせる方法として紫外線硬化型接着剤を使用する事が提案されており、盛んに検討されている。

【0003】貼り合わせるディスクの少なくとも1枚が紫外線透過性である場合は、従来から光ディスク用保護コート剤として使用されている紫外線硬化型組成物を接着剤として使用しても、数秒以内に硬化することが出来、しかも該光ディスク用保護コート剤は金属薄膜保護機能に優れているため貼り合わせ方式のDVD用接着剤として好適に使用できる。

【0004】しかしながら2枚のディスクが共に金属製の薄膜や紫外線をあまり透過しない層を有する場合は、紫外線が接着剤層に到達するまでの間に、該情報記録層によってその強度が大きく減衰させられ、効率のよい硬化接着がなされないという問題があった。

【0005】再生専用型のDVDの場合、ポリカーボネート基板の片面に記録情報に対応する凹凸を設け、更に金属薄膜として例えばアルミニウムの層が形成されている。通常このアルミニウム薄膜層は記録情報の読み取り

2

に使用される可視光線を高率で反射し前記凹凸を確認出来るよう数百オングストローム程度の厚さを有している。アルミニウムの膜厚が500オングストロームの場合、この層を透過する紫外線は約360nm以上の領域のみとなり、しかも透過率はわずか0.3%程度である。このようなディスクの貼り合わせに前記光ディスク用保護コート剤を使用した場合、紫外線照射によっても全く硬化しなかったり照射時間が数十秒あるいはそれ以上必要となり実用性に乏しいものとならざるを得なかった。

【0006】また該再生専用DVDにおいて、貼り合わせる2枚のディスクのうち1枚には記録情報を設けていないポリカーボネート基板を用いる場合がある。このポリカーボネート基板は紫外線を透過するものの、360nmから280nmにかけて透過率が約90%からほぼ0%へと急激に減少するため、前記光ディスク用保護コート剤を使用した場合効率の良い硬化はなされない。

【0007】従って、紫外線硬化型組成物を用いて、少なくとも1枚のディスクに情報記録層を有する2枚のディスクを貼り合わせる場合、組成物に含める光重合開始剤も、前記薄膜等を透過する紫外線に鋭敏に反応する様に、紫外線と吸収波長が出来るだけ多くの領域で重複する様にして選択する必要がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる状況に鑑みてなされたものであり、少なくとも1枚のディスクに情報記録層を有する2枚のディスクを貼り合わせる際に使用する接着剤として紫外線硬化型組成物を使用する際、情報記録層等を透過し減衰した紫外線でも、短時間で硬化でき、硬化性に優れた紫外線硬化型組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、光重合開始剤として370nm以上の波長領域まで吸収を有するものを使用した紫外線硬化型組成物を使用することにより、上記課題を解決できることを見いだした。さらに、該光重合開始剤の波長領域370nmから450nmにおいて、モル吸光係数が50 (1/mol cm) 以上となる点を有するものを使用することにより一層効果的に課題を解決できることを見出した。

【0010】すなわち本発明は、少なくとも1枚のディスクに情報記録層を有する2枚のディスクを貼り合わせる際に使用する接着剤が紫外線硬化型組成物であり、光重合開始剤として370nm以上の領域に吸収波長を有するものを使用する事を特徴とする紫外線硬化型組成物を提供するものであり、更に好ましくは波長領域370nmから450nmにおいて、モル吸光係数が50 (1/mol cm) 以上である点を有するものを使用した紫外線硬化型組成物を提供する。

(3)

3

【0011】本発明に使用する光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾインイソブチルエーテル、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、ベンジル、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド等が挙げられる。これら光重合開始剤のうち、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド等が本用途で使用する場合硬化性が優れており特に好ましい。

【0012】光重合開始剤としては、波長領域370nmから450nmにおいて、モル吸光係数が50(1/mol cm)以上、特に好ましくは、500(1/mol cm)以上である点を有するものが良い。

【0013】上記光重合開始剤は紫外線硬化型組成物100重量部あたり0.1~10重量部使用され、好ましくは2~7重量部使用される。0.1重量部より少ないと十分な硬化性が得られにくく、10重量部より多いと硬化塗膜中に未硬化成分として残存する量が多くなり長期信頼性の観点から好ましくない。

【0014】また上記光重合開始剤に対し、増感剤として例えば、トリエチルアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、N、N-ジメチルベンジルアミン及び4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等の、後述重合性成分と付加重合反応を起こさないアミン類を併用することもできる。勿論、上記光重合開始剤や増感剤は、硬化性成分への溶解性に優れ、紫外線透過性を阻害しないものを選択して用いることが好ましい。

【0015】紫外線硬化性組成物を調製するに際しては、単官能(メタ)アクリレート或多官能(メタ)アクリレートを重合性モノマー成分として用いることができる。これらは各々、単独又は2種以上併用して使用することができる。しかしながら、2以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートの2種以上を必須成分として組成物を調製するのが良い。

【0016】本発明に使用できる重合性モノマーとしては例えば以下のものが挙げられる。単官能(メタ)アクリレートとしては例えば、置換基としてメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、ベンジル、メトキシエチル、ブ

4

トキシエチル、フェノキシエチル、ノニルフェノキシエチル、テトラヒドロフルフリル、グリシジル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、ノニルフェノキシエチルテトラヒドロフルフリル、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル、イソボルニル、ジシクロペンタニル、ジシクロペンタニロキシエチル等の如き基を有する(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0017】又、多官能(メタ)アクリレートとしては例えば、1, 3-ブチレンジグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、トリシクロデカンジメタノール、エチレンジグリコール、ポリエチレンジグリコール、プロピレンジグリコール、ポリプロピレンジグリコール等のジアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール1モルに4モル以上のエチレンオキシド若しくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA1モルに2モルのエチレンオキシド若しくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン1モルに3モル以上のエチレンオキシド若しくはプロピレンオキシドを付加して得たトリオールのジ又はトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA1モルに4モル以上のエチレンオキシド若しくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート/トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート/ジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート/カプロラクトン変性トリス[(メタ)アクリロキシエチル]イソシアヌレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート/ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート/エチレンオキシド変性リン酸(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性アルキル化リン酸(メタ)アクリレート等があげられる。

【0018】また、N-ビニル-2-ピロリドン、アクリロイルモルホリン、ビニルイミダゾール、N-ビニルカプロラクトム、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド又はN-ヒドロキシエチルアクリルアミド及びそれらのアルキルエーテル化合物等も使用できる。更

(4)

5

に、重合性モノマーと同様に併用できるものとしては、重合性オリゴマーとしてポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート等がある。

【0019】金属薄膜を主体とする情報記録層へのより高い密着性を得るに当たっては、リン酸又はその誘導体からなる官能基を有する(メタ)アクリレート化合物を組成物中に含める様にし、硬度をより高めるためには、より多数の(メタ)アクリロイル基を1分子中に有する(メタ)アクリレート化合物を含める様に、同様に同一官能基数ではより多く含める様にし、弾性率等の調節には、重合性オリゴマーの様な比較的高分子の重合成分を含めたりする様にすることが出来る。

【0020】紫外線硬化性組成物としては、常温～40℃において、液状であるものをを用いるのが好ましい。溶媒は用いないのが好ましく、用いたとしても極少量に止めるのが好ましい。また、前記組成物の塗布をスピンコーターで行う場合には、粘度を20～1000センチポイズとなる様に調製するのが好ましく、比較的厚膜とする場合は100～1000センチポイズとなるように調製するのがよい。

【0021】本発明においては、当該記録層側同志を接着するが、露出した情報記録層同志を直接接着する様にしてもよいし、情報記録層の露出面を保護する保護コート層をその上に設けて、その保護コート層同志を接着する様にしてもよい。この場合、この保護コート層も、通常、紫外線硬化性組成物の硬化物で形成される。その場合にこの保護コート層は、紫外線透過性とする必要がある。保護コート層用の紫外線硬化性組成物は、情報記録層の露出面と、ディスク同志を接着するための紫外線硬化性組成物の硬化物との両方に接着性に優れる様に調製するのが好ましい。

【0022】また、本発明の組成物には、必要であれば、さらにその他の添加剤として、熱重合禁止剤、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、ホスファイト等に代表される酸化防止剤、可塑剤及びエポキシシラン、メルカプトシラン、(メタ)アクリルシラン等に代表されるシランカップリング剤等を、各種特性を改良する目的で、従来の使用量で配合することもできる。これらは、硬化性成分への溶解性に優れたもの、紫外線透過性を阻害しないものを選択して用いる。

【0023】本発明の組成物を調製するに当たっては、上記光重合開始剤のみならず、組成物そのものの物性及び貼り合わせ硬化層の物性をDVDに適したものとなる様に化学組成を適宜選択する。

【0024】この際の基準としては、情報記録層に記録された情報の変質、即ちピットに異常が生じないことが大前提として、例えば、塗布温度条件下で、組成物中の成分が結晶化したり相分離することがないこと、貼り合わせる2つの表面いずれに対しても極力高い濡れ性を有

6

していること、短時間に平滑で均一な湿潤表面を与えるレベリング性を有していること、貼り合わせる2つ表面を腐蝕や劣化させる原因物質やイオンを極力含まないこと、硬化前の組成物に液状においてもある程度の粘接着性を有していること、硬化阻害の一因となる気体の溶解度が極力小さいこと、組成物が硬化前でも硬化後でも紫外線を出来るだけ高率で透過する透明性があること、硬化後の接着層と基板を構成する耐熱性熱可塑性樹脂との間の屈折率や硬度が極力同じであること、貼り合わせた2層と硬化層の密着性がより大きくなる様にすること、同硬化層の弾性率を特定範囲とする様にすること、同硬化層の透湿度を極力小さくする様にすること、同組成物の硬化前と硬化後の収縮率を極力小さくする様にすること、そしてこれらの各評価項目での測定値が、絶対値として優れており、かつ常態時と、高温高湿長時間被曝時とでそれら各絶対値間の変化が極力小さいこと等が挙げられる。これら基準を全て満足するか、出来るだけ多く満足する様に、光重合開始剤を含む紫外線硬化型組成物は調製される。

【0025】更に本発明の組成物は、硬化のための紫外線照射方式として、一般的に広く行われている連続光照射を用いる以外にも、従来の連続光照射で硬化に必要な照射光量と同量又はより少ない光量を、例えば μsec ～ msec オーダーの短時間に一気に照射する、閃光照射方式で行ってもよい。

【0026】光照射は、対向させたディスクの片側面のみから行ってもよいが、両面から行う様にすることも出来る。

【0027】本発明の組成物は、デジタルビデオディスクの製造方法において、例えばDVD-5及び10の様な、耐熱性熱可塑性樹脂に情報記録薄膜が積層されたディスク基板2枚の両薄膜同志の接着、或いは、耐熱性熱可塑性樹脂に情報記録薄膜が積層されたディスク基板と、耐熱性熱可塑性樹脂に意匠性金属薄膜が積層されたディスク基板との両薄膜同志の接着に、特に有効である。

【0028】この場合には、各基板を対向させてから、通常、耐熱性熱可塑性樹脂に情報記録薄膜が積層されたディスク基板の耐熱性熱可塑性樹脂側から、紫外線を照射して薄膜間の本発明の組成物を硬化して接着する。

【0029】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施形態を好ましい態様に基づいて説明する。まず400～600オングストロームの金属薄膜が積層された円盤状プラスチック基板を2枚準備する。

【0030】次いで、2以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートを必須成分かつ主成分とし、必要に応じて重合性モノマーをも用いて、光重合開始剤として370nm以上の領域に吸収波長を有し、かつ波長領域370nmから450nmにおいて、

50

(5)

7

モル吸光係数が50 ($1/\text{mol cm}$) 以上である点を有するものを、液状の紫外線硬化型組成物100重量部当たり2~7重量部使用して、組成物を調製する。

【0031】前記組成物を前記基板の金属薄膜面に塗布し、お互いの金属薄膜面同士を貼り合わせてから、プラスチック基板面から紫外線を照射して、両者を接着させDVDとする。

【0032】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下実施例中「部」は「重量部」を表す。

【0033】実施例1

ネオペンチルグリコールジアクリレート40部、トリメチロールプロパントリアクリレート30部、ポリテトラメチレングリコール(分子量850)1モルとトリレンジソシアネート2モル反応後ヒドロキシエチルアクリレート2モルを反応させて得たウレタンアクリレート26部、光重合開始剤として2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド4部を60℃で1時間混合溶解し、淡黄色透明の紫外線硬化型組成物を作製した。この組成物を用いて下記試験法により硬化性を評価した結果、コンベアスピード3m/min(照射光量約230mJ/cm²)で硬化した。

【0034】〈試験方法〉金属薄膜としてアルミニウムを500オングストロームの膜厚に形成した直径12cmの円盤状ポリカーボネート基板を2枚作製し、その1枚に、上記組成物をディスペンサで塗布し、ついでもう一枚の基板を重ね合わせた。塗布量は基板の自重のみで上記組成物を押し上げた時に当該組成物の膜厚が20~50μmになるようにした。ついで、照射強度55mW/cm²に調整した集光型メタルハライドランプ(コールドミラー付き、ランプ出力80W/cm)を設置したベルトコンベア式紫外線照射装置を用い硬化性の評価を行った。

【0035】実施例2

重合性成分は上記実施例1と同一とし、光重合開始剤としてビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシドと1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトンの混合物(チバガイギー社製CGI-1800)4部を60℃で1時間混合溶解し、淡黄色透明の紫外線硬化型組成物を作製した。実施例1と同様の試験方法で硬化性の評価を行っ

8

た結果、コンベアスピード3m/min(照射光量約230mJ/cm²)で硬化した。

【0036】実施例3

重合性成分は上記実施例1と同一とし、光重合開始剤として2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1を4部、60℃で1時間混合溶解し、淡黄色透明の紫外線硬化型組成物を作製した。実施例1と同様の試験方法で硬化性の評価を行った結果、コンベアスピード6m/min(照射光量約110mJ/cm²)で硬化した。

【0037】実施例1~3の光重合開始剤は、いずれも、370nm以上の領域に吸収波長を有し、370から450nmにおいて、モル吸光係数が500 ($1/\text{mol cm}$) 以上となる点を有していた。

【0038】比較例1

重合性成分は上記実施例1と同一とし、光重合開始剤として1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトンを4部、60℃で1時間混合溶解し、淡黄色透明の紫外線硬化型組成物を作製した。

【0039】実施例1と同様の試験方法で硬化性の評価を行った結果、コンベアスピード1m/minで2パス(照射光量約1300mJ/cm²)照射したが硬化しなかった。

【0040】比較例2

重合性成分は上記実施例1と同一とし、光重合開始剤として2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンを4部、60℃で1時間混合溶解し、淡黄色透明の紫外線硬化型組成物を作製した。

【0041】実施例1と同様の試験方法で硬化性の評価を行った結果、コンベアスピード1m/minで2パス(照射光量約1300mJ/cm²)照射したが硬化しなかった。

【0042】実施例1~3の組成物は、いずれも貼り合わせ方式のDVD用接着剤として使用する紫外線硬化型組成物として好適であった。

【0043】

【発明の効果】本発明の組成物を使用することにより、2枚のディスクが共に金属製の薄膜や紫外線をあまり透過しない層を有する場合でも、効率のよい硬化接着がなされ、貼り合わせ方式をとるDVDの大幅な生産性アップを実現できる。